

## ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИОКСАНОВ-1,3

Д. Л. РАХМАНКУЛОВ, Р. А. КАРАХАНОВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ, М. БАРТОК\*,  
В. И. ИСАГУЛЯНЦ

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина,  
Москва

(Поступило в редакцию 2 февраля 1973 г.)

Изучены сенсibilизированные фотохимические превращения циклических ацеталей. Выявлено влияние строения последних на реакционную способность. Установлено, что в исследованных условиях диоксаны-1,3 обладают двойственной реакционной способностью, образуя изомерные сложные эфиры, либо низкомолекулярные оксосоединения. Методом конкурирующих реакций определены энергии связей  $C_2-H$  для различных заместителей при этом же атоме углерода. Предложен и обсужден химизм и механизм фотопревращений циклических ацеталей.

Ранее было установлено, что циклические ацетали в присутствии радикалогенных веществ могут превращаться в соответствующие сложные эфиры [1—3]. В настоящей работе рассматриваются вопросы химизма, механизма и связи между строением и активностью некоторых диоксанов-1,3 в условиях сенсibilизированной фотохимической изомеризации.<sup>1</sup>

В таблице I суммированы условия и результаты фотоизомеризации циклических ацеталей. Как следует из полученных данных, основными продуктами превращения большинства диоксанов-1,3 являются соответствующие сложные эфиры.

Введение заместителя во второе положение цикла приводит к усилению изомеризации. Особенно это характерно для ароматических групп. В случае несимметричных ацеталей с заместителями в 4-ом положении реакция значительно усложняется: наряду с образованием двух эфиров, различающихся между собой строением спиртовой части, в заметных количествах обнаруживаются исходное оксосоединение и этил-алкил-кетон (продукты расщепления 1,3-диоксанового цикла по связям  $C_2-O_3$  и  $C_6-O_1$ ). Интересно, что эфиров с неразветвленной структурой в 4—12 раз больше, чем изостроения. Таким образом, если заместитель во втором положении влияет только на количественный сос-

\* Кафедра органической химии Университета им. Йожега Аттилы, Сегед

<sup>1</sup> Исходные ацетали были приготовлены по известной методике [4]. Опыты проводились в термостатированном кварцевом реакторе, источником излучения служила лампа ПРК-7. Продукты реакции анализировали на препаративном хроматографе ПАХВ-0,4. Их строение доказывали ИК- и ЯМР-спектроскопией, а также встречным синтезом. В качестве сенсibilизатора использовали ацетофенон, либо бензофенон. В качестве растворителя использовали трет-бутиловый спирт.

Таблица I

Фотохимическая изометризация диоксанов-1, 3

 $\tau = 18$  час.,  $\frac{1}{2}$  м/л в трет-бутиловом спирте  $T = 20^\circ \text{C}$ , Бензофенон  $\frac{1}{5}$  м/л


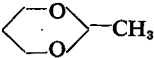
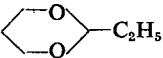
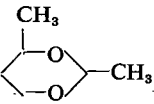
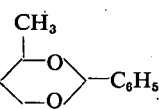
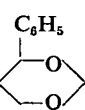
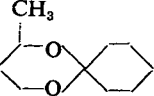
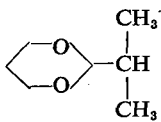

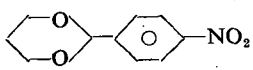
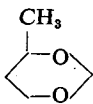
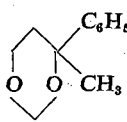
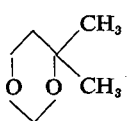
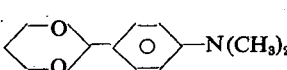
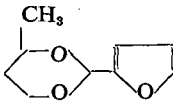
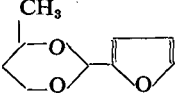
Ацеталь	Продукты	Выход, %	$k_2/k_4$
1	2	3	4
	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	20	—
	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	26	—
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	25	—
	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	25 4	6
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	38 3	13
	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{HCOOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$	10 15	1/3
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	8	—

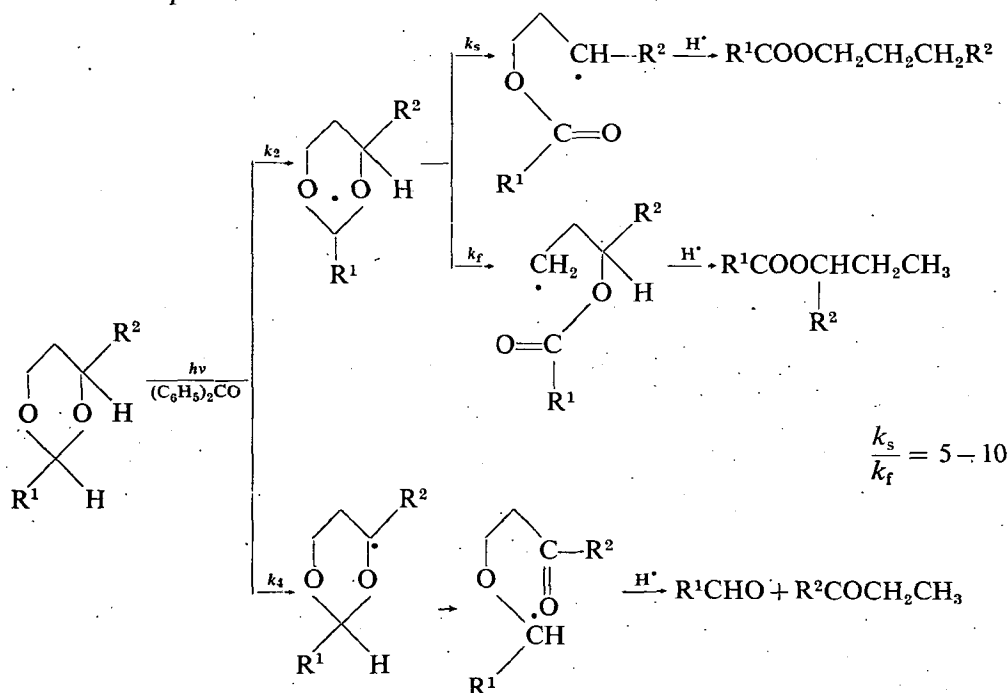
Таблица I (продолжение)

1	2	3	4
		21	—
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	38	—
	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	61	—
	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	17  2	4
	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{HCOOC}(\text{CH}_3)_2$	12*	—
	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{HCOOC}(\text{CH}_3)_2$	15*	—
	$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	47	—
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	32  3	11

\* 8—15% высокомолекулярных продуктов

тав продуктов, то присутствие и природа заместителя в 4-ом положении кольца определяет и направление процесса. Так, в случае 4-фенилдиоксана-1,3 доминирующим является фрагментация цикла. В то же время, 4-замещенный кеталь (2,2-пентаметилен-4-метилдиоксан-1,3) превращается только в циклогексанон и метилэтилкетон. Количественное соотношение продуктов изомеризации к продуктам распада ( $k_2/k_4$ ) колеблется от 1/3 до 11, в зависимости от природы заместителей (с учетом числа активных атомов водорода в молекуле). Интересно отметить, что аналогичные данные о влиянии структуры на реакционную способность получены при гидрогенолизе диоксанов-1,3 на платиновых и палладиевых катализаторах [5]. Можно предположить, что в условиях гетерогенно-каталитических превращений определенную роль играют радикальные процессы.

Полученные результаты позволили предположить следующий вероятный механизм реакции.



Возбужденная молекула бензофенона (в триплетном состоянии) отрывает наиболее слабый ацетальный водород (направление  $k_2$ ). Появившийся диоксанный свободный радикал перегруппировывается (направление  $k_s$  и  $k_f$ ) с образованием карбонильной функции и переносом парамагнитного центра к атому углерода в четвертом положении. На следующей ступени процесса образуется молекула соответствующего сложного эфира. Стадией, определяющей скорость превращения диоксана, будет отрыв ацетального водорода. Естественно, присутствие у радикального центра (углерода  $C_2$ ) группы, способной стабилизировать неспаренный электрон, будет способствовать изомеризации.

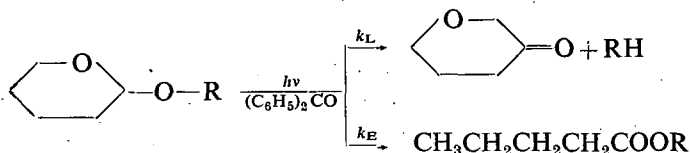
Следует отметить, что несимметричный диоксановый радикал может подвергаться  $\beta$ -элиминированию по пути  $k_s$ , либо  $k_f$  — с образованием вторичного (третичного) или первичного сложноэфирного радикала. Понятно, что по энергетическим эффектам направление  $k_s$  предпочтительнее. Отметим, что в случае 4,4-дизамещенных диоксанов-1,3 третичный алифатический радикал склонен в значительной мере к процессам рекомбинации, что приводит к фактически наблюдаемому высокомолекулярному остатку.

Заместитель в четвертом положении в зависимости от своей природы может активировать водород при этом же атоме углерода. Это обуславливает направление  $k_4$ . Промежуточный свободный радикал распадается с разрывом связей  $C_6-O_1$  и  $C_2-O_3$ , что в конечном итоге приводит к соответствующим оксосоединениям.

Предложенная схема во многом совпадает с механизмом, принятым Хьюзером для свободнорадикальных реакций алифатических ацеталей [6] и Ямагиси для фотопревращений алкоксипиранов [7].

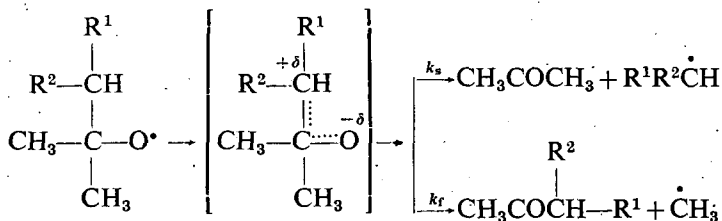
Мы полагаем, что несколько неожиданный переход устойчивого диоксанового радикала (направление  $k_2$ ) в нестабилизированный алифатический сложноэфирный свободный радикал возможен за счет выигрыша в энтропии последнего по сравнению с высокосимметричной циклической структурой 1,3-диоксанового цикла. Так, изомеризация смешанных ацеталей при 20 °C приводит

к преимущественному образованию лактонов,  $\frac{k_L}{k_E} = 20-50$  [7].



Тогда, как в работе [8] указывается, что при  $T = 125-135$  °C подобные соединения переходят в алифатические сложные эфиры. Это также подтверждает высказанное предположение о роли энтропийных факторов в рассматриваемой реакции. Отношение  $k_2/k_4$  зависит от энергии связей  $C_2-H$  и  $C_4-H$ . Полагая, что энергия связи  $C_4-H$  в 4-метилзамещенных диоксанах-1,3 равна энергии соответствующей связи в изопропиловом спирте, т. е. 84 ккал/моль [9], и используя правило Поляни—Семенова, для радикальных реакций были рассчитаны энергии связей  $C_2-H$  для различных заместителей  $R_1$ . Они имели значения в интервале 76—82 ккал/моль.

Любопытно сопоставить полученные нами отношения с результатами Уоллинга о  $\beta$ -элиминировании оксирадикалов [10]:



Последние распадаются с образованием более устойчивых вторичных (третичных) радикалов на порядок селективнее. По-видимому, объясняется это тем, что промежуточное состояние при  $\beta$ -элиминировании оксирадикала носит полярный характер, тогда как переходное состояние при изомеризации диоксанового радикала с неспаренным электроном на втором атоме углерода менее полярно. Можно предположить, что выявленные закономерности справедливы для широкого ряда 1,3-диоксановых структур.

#### Литература

- [1] Huyser, E. S., Z. Garcia: J. Org. Chem. **27**, 2716 (1962).
- [2] Elad, D., R. D. Youssefye: Tetrahedron Letters **1963**, 2189.
- [3] Исагуляни, В. И., Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский: ДАН СССР **203**, 3 (1972).
- [4] Аньок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. **1968**, 2354.
- [5] Apjok, J., M. Bartók: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 99 (1968).
- [6] Huyser, E. S., D. T. Wang: J. Org. Chem. **29**, 2720 (1964).
- [7] Yamagishi, T., T. Yashimoto: Tetrahedron Letters **1971**, 2795.
- [8] Huyser, E. S.: J. Org. Chem. **25**, 1820 (1960).
- [9] Денисов, Е. Т.: Константы скоростей жидкофазных реакций, изд. Москва, 1971 г.
- [10] Walling, C., A. Padwa: J. Am. Chem. Soc. **85**, 1593 (1963).

#### PHOTOCHEMICAL ISOMERIZATION OF SUBSTITUTED 1,3-DIOXANES

*D. L. Rakhmankulov, R. A. Karakhanov, S. S. Zlotsky, M. Bartók, V. I. Isagulyants*

The sensitized photochemical isomerization of 1,3-dioxanes was studied. It was stated that two processes take place depending on the structures of the compounds investigated: isomerization into esters, and fragmentation into oxo compounds. The mechanism of these processes is described and analyzed.